

Rec'd PCT/PTC 23 AUG 2004 #2
PCT/NL 03/00132

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 03 APR 2003

WIPO

PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 21 februari 2002 onder nummer 1020031,
ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor het vervaardigen van een gefunctionaliseerd polymeer, tussenproducten, een
werkwijze voor het bereiden hiervan, een gefunctionaliseerd polymeer en
polymeersamenstellingen bevattend een gefunctionaliseerd polymeer",
en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Rijswijk, 18 maart 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

BEST AVAILABLE COPY

SAMENVATTING

Werkwijze voor het vervaardigen van een gefunctionaliseerd polymeer, bevattend een additief, waarbij een verbinding wordt gevormd, die naast ten
5 minste een geblokte isocyanaatgroep een vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep
bevat; deze verbinding te koppelen aan een additief via de vrije amino-, hydroxy- of
carboxygroep in het additief; dit aan genoemde verbinding gekoppelde additief in
contact te brengen met een polymeer, dat tenminste een vrije amino- of hydroxylgroep
bevat, bij een temperatuur boven de smelttemperatuur van het polymeer en tenminste
10 boven 150 °C, zodanig dat de geblokte isocyanaatgroep reageert met de vrije amino-
of hydroxygroep van het polymeer en waarbij het gefunctionaliseerde polymeer wordt
gevormd.

De uitvinding heeft tevens betrekking op de tussenproducten
gevormd in de werkwijze en de bereiding hiervan.

15 Tenslotte betreft de uitvinding gefunctionaliseerde polymeren en
polymeersamenstellingen bevattende het gefunctionaliseerd polymeer.

5 WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN VAN EEN GEFUNCTIONALISEERD
 POLYMEER, TUSSENPRODUCTEN, EEN WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN
 HIERVAN, EEN GEFUNCTIONALISEERD POLYMEER EN
 POLYMEERSAMENSTELLINGEN BEVATTEND EEN GEFUNCTIONALISEERD
 POLYMEER

10 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het
vervaardigen van een gefunctionaliseerd polymeer . De uitvinding heeft tevens
betrekking op tussenproducten, een werkwijze voor het bereiden hiervan, een
gefunctionaliseerd polymeer en polymeersamenstellingen bevattend een
gefunctionaliseerd polymeer.

15 Een gefunctionaliseerd polymeer kan worden vervaardigd door een
additief toe te voegen aan een polymeer. Hiermee worden bepaalde eigenschappen
van het polymeer verbeterd. Zo wordt bijvoorbeeld een stabilisator toegevoegd om de
stabiliteit van een polymeer te verbeteren. Andere additieven die toegevoegd kunnen
worden aan polymeren zijn bijvoorbeeld vlamdovers, anti-bacteriële middelen, anti-
20 schimmel middelen, oppervlakte actieve stoffen, kleurstoffen, antistatica en
glijmiddelen. Additieven, ingemengd in polymeren hebben in het algemeen de neiging
uit het polymeer te migreren. Dit wordt ook wel het uitzweten van additieven genoemd.
Een additief dat uit een polymeer zweeft verzamelt zich aan het oppervlak van het
polymeer. Dit betekent niet alleen het verlies van een kostbaar additief uit het
polymeer, maar tevens ontstaat er een aanslag op het polymeer oppervlak . Voor vele
25 toepassingen is zo'n aanslag op het oppervlak van een polymeer ongewenst. Verder
kan het additief, tijdens het migreren uit het polymeer, zorgen voor afzetting in
verwerkingsapparatuur voor polymeren. Bij voorbeeld bij spuitgieten van polymeren
kan een aanslag van het additief in een matrijs optreden. Het gevolg is dat het
spuitgieten onderbroken dient te worden om de matrijs schoon te maken. Deze
30 onderbrekingen van productieprocessen zijn ongewenst vanuit kostentechnisch
oogpunt.

Verder kunnen additieven uitzweten uit coating harsen. Additieven
welke aan een coatingcompositie of verf toegevoegd zijn kunnen naar het oppervlak
migreren. De werking van het op het oppervlak aanwezige additief kan hierdoor
35 verloren gaan hetgeen ongewenst is.

Een bekende methode om een gefunctionaliseerd polymeer te
vervaardigen is door eerst het molecuulgewicht van het additief te verhogen en

vervolgens dit additief in te mengen in een polymeer. Hiermee wordt het uitzweten van additieven uit polymeren verminderd.

Een andere manier om gefunctionaliseerde polymeren te vervaardigen is beschreven door Wolfe in Rubber Chemistry and Technology (vol 54, p. 988-995). Hier wordt tijdens de polymerisatie van gesegmenteerde polyether ester elastomeren antioxydanten ingepolymeriseerd door gebruik te maken van bifunctionele antioxydanten. Het uitzweten van de antioxydant uit het polymeer wordt hiermee tegengegaan. Dimethyl 5-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzeenpropanamido)isofthalaat wordt onder andere als bifunctionele antioxydant genoemd.

Een nadeel van de methode zoals beschreven door Wolfe is dat deze alleen toepasbaar is tijdens de polymerisatie van het polymeer.

De uitvinding beoogt een werkwijze te verschaffen voor het vervaardigen van gefunctionaliseerde polymeren welke niet is beperkt tot de polymerisatie van het polymeer en waarmee de migratie van het additief volledig wordt verhinderd.

Hieraan wordt volgens de uitvinding voldaan doordat

- a. een eerste verbinding die tenminste een primaire amino groep bevat en tenminste een groep gekozen uit een eerste reeks omvattend een secundaire aminogroep, een aminogroep aan een secundair koolstofatoom en een primaire hydroxylgroep of een groep gekozen uit een tweede reeks omvattend een hydroxylgroep aan een secundair koolstofatoom en een carboxygroep, of een eerste verbinding die tenminste een groep bevat welke gekozen is uit de eerste reeks en tevens tenminste een groep bevat welke gekozen is uit de tweede reeks, in contact wordt gebracht met een carbonylbislactam bij een temperatuur welke lager is dan 150 °C en waarbij de hoeveelheid carbonylbislactam tenminste equimolair is aan het aantal primaire aminogroepen respectievelijk tenminste equimolair is aan het aantal groepen gekozen uit de eerste reeks en waarbij de molaire hoeveelheid carbonylbislactam lager is dan de som van het molaire aantal primaire aminogroepen en groepen gekozen uit de eerste of tweede reeks respectievelijk lager is dan de som van het molaire aantal groepen gekozen uit de eerste reeks en gekozen uit de tweede reeks, waardoor een tweede verbinding wordt gevormd die naast ten minste een geblokte isocyanaatgroep een vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep bevat;
- b. de tweede verbinding bij een temperatuur lager dan 150 °C in contact wordt gebracht met een additief, zodanig dat een koppeling via de vrije amino-,

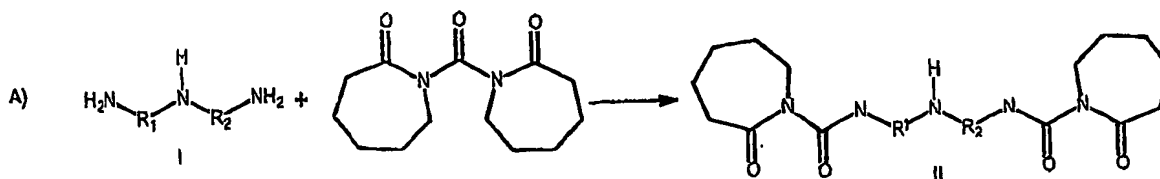
hydroxy- of carboxygroep tot stand wordt gebracht waardoor een derde verbinding wordt gevormd;

- c. de derde verbinding in contact wordt gebracht met een polymeer met tenminste een vrije amino-of hydroxylgroep bij een temperatuur boven de smeltemperatuur van het polymeer en tenminste boven 150 °C, zodanig dat de geblokte isocyanaatgroep reageert met de vrije amino- of hydroxygroep van het polymeer en het gefunctionaliseerde polymeer wordt gevormd.

Door middel van de uitvinding wordt voorzien in een werkwijze voor het vervaardigen van een gefunctionaliseerd polymeer welke werkwijze niet is beperkt tot de polymerisatie van dit polymeer en waarbij het uitzweten van een additief uit het gefunctionaliseerde polymeer geheel is tegengegaan.

Tijdens de polymerisatie worden veelal grote hoeveelheden polymeer continu geproduceerd. Dit betekent dat wanneer het additief tijdens polymerisatie van het polymeer wordt toegevoegd hiervan eveneens grote hoeveelheden van een gefunctionaliseerd polymeer geproduceerd worden. Tijdens bijvoorbeeld een compoundingprocees kunnen volgens de werkwijze van de uitvinding makkelijker kleinere partijen geproduceerd worden. Door het additief niet tijdens polymerisatie maar pas later, bijvoorbeeld tijdens componderen in een extruder of tijdens spuitgieten in een spuitgietmachine, toe te voegen ontstaat een grotere flexibiliteit dan tijdens de productie van een polymeer of een polymeersamenstelling. Bovendien wordt op deze manier het continue polymerisatieproces niet verstoord.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt een eerste reactie uitgevoerd zoals hierboven genoemd onder a. Als voorbeeld van een eerste reactie is hieronder een reactie A) weergegeven waarbij de eerste verbinding, I, twee primaire aminegroepen en een secundaire aminegroep bevat en waarbij carbonylbiscaprolactam, CBC, als voorbeeld voor CBL is genomen. In reactievergelijking A) reageert de eerste verbinding met twee mol CBC, waardoor de tweede verbinding, II, wordt gevormd en waarbij twee mol caprolactam wordt afgesplitst.



De reactie kan 'in bulk' uitgevoerd worden waarbij de verbinding met de secundaire amine-, hydroxy- of carboxygroep en het CBL rechtstreeks met elkaar in contact worden gebracht, maar de reactie kan ook in oplossing uitgevoerd worden.

- Desgewenst kan een katalysator toegepast worden om de reactie sneller te laten verlopen. Bij voorkeur wordt een katalysator toegepast bij een reactie met een hydroxylgroep. In dit geval vindt een relatief grote versnelling van de reactie plaats. Geschikte katalysatoren zijn onder andere zuren waaronder Lewiszuren en basen waaronder Lewisbasen.

- Voorbeelden van zuren waaronder Lewiszuren die geschikt zijn als katalysator zijn LiX , Sb_2O_3 , GeO_2 en As_2O_3 , BX_3 , MgX_2 , BiX_3 , SnX_4 , SbX_5 , FeX_3 , GeX_4 , GaX_3 , HgX_2 , ZnX_2 , AlX_3 , TiX_4 , MnX_2 , ZrX_4 , R_4NX , R_4PX , HX , waarin $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OR}$ en $\text{R} = \text{alkyl of aryl}$. Brønstedt zuren als H_2SO_4 , HNO_3 , HX , H_3PO_4 , H_3PO_3 , RH_2PO_2 , RH_2PO_3 , $\text{R}[(\text{CO})\text{OH}]_n$, met $n=1-6$ zijn eveneens geschikt.

- Voorbeelden van basen waaronder Lewisbasen die geschikt zijn als katalysator zijn $\text{M}(\text{OH})_n$, $(\text{RO})_n\text{M}$ ($\text{M} = \text{Alkali of aardalkali}$, $\text{R} = \text{alkyl met } \text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ of aryl}$), $\text{NR}_n\text{H}_{4-n}\text{OH}$ ($\text{R} = \text{alkyl met } \text{C}_1 - \text{C}_{20} \text{ of aryl}$), triamines zoals triethylamine, tributyl amine, trihexylamine, trioctylamine en cyclische amines zoals Diazobicyclo[2,2,2]octaan (DABCO), dimethylaminopyridine (DMAP), Guanidine, Morfoline.

- Tevens is het mogelijk om een andere verbinding als bijvoorbeeld een zuurvanger toe te voegen om de reactie sneller te laten verlopen.

In het geval dat een oplosmiddel wordt toegepast wordt bij voorkeur een aprotisch oplosmiddel gekozen. Hierdoor worden ongewenste reacties met het oplosmiddel voorkomen. Geschikte aprotische oplosmiddelen zijn bijvoorbeeld alifatische of aromatische koolwaterstoffen, waaronder bijvoorbeeld toluen of xyleen.

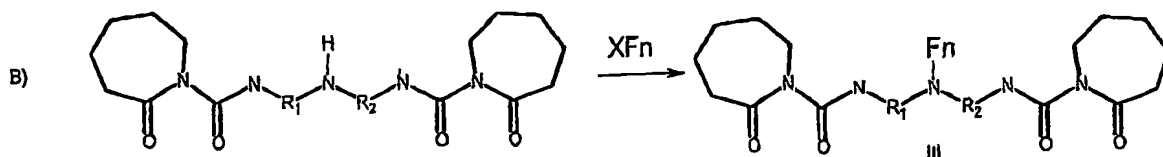
- De reactie wordt uitgevoerd bij een temperatuur lager dan 150°C . Boven 150°C kunnen ongewenste nevenreacties optreden. Bij voorkeur wordt de reactie uitgevoerd bij een temperatuur lager dan 125°C . Indien een oplosmiddel gekozen wordt met een kookpunt dat lager is dan de gewenste reactietemperatuur kan de reactie desgewenst onder druk en/of reflux uitgevoerd worden. De reactie wordt in het algemeen uitgevoerd bij een temperatuur hoger dan kamertemperatuur, bij voorkeur hoger dan 50°C . Op deze manier worden lange reactietijden voorkomen. Als eerste verbinding is geschikt een verbinding die tenminste een primaire amino groep bevat en tenminste een groep gekozen uit een eerste reeks omvattend een secundaire aminogroep, een aminogroep aan een secundair koolstofatoom, een primaire hydroxylgroep of een groep gekozen uit een tweede reeks omvattend een hydroxylgroep aan een secundair koolstofatoom en een carboxygroep, of een eerste

verbinding die tenminste een groep bevat welke gekozen is uit de eerste reeks en tevens tenminste een groep bevat welke gekozen is uit de tweede reeks. De gekozen groepen kunnen onderling verbonden zijn met een of meerdere, onafhankelijk van elkaar gekozen, alifatische, cycloalifatische of aromatische eenheden.

- 5 Voorbeelden van geschikte eerste verbindingen zijn, bijvoorbeeld bishexamethyleentriamine, bisethyleentriamine, bispropyleentriamine, 2-(ethylamino)ethylamine, 3-(methylamino)propylamine, 3-(cyclohexylamino)propylamine, 1,2-propaandiamine, N,N'-1,2-ethaandiybis-(1,3-propaandiamine), N-(aminoethyl)benzylamine. Voorbeelden van een eerste verbinding met amino- en
- 10 hydroxygroepen zijn bijvoorbeeld ethanol amine, propanol amine, isopropanolamine, 2-(2-aminoethoxy)ethanol, N-(2-aminoethyl)ethanolamine, N-methylethanolamine, diethanolamine, chitine. Verdere voorbeelden van een eerste verbinding, omvattend een primaire hydroxygroep en hydroxygroep aan een secundair koolstofatoom, zijn glycerol, 1,2-pentaandiol, 1,2,4-butaantriol of glucose. Voorbeelden van eerste
- 15 verbindingen die amino- en carboxygroepen bevatten zijn glycine, aspagine, lysine, glutamine of γ -aminocapronzuur.

Als CBL kunnen meerdere typen gebruikt worden. De voorkeur gaat uit naar carbonylbiscaprolactam, CBC, vanwege de commerciële beschikbaarheid hiervan.

- 20 Bij de reactie zoals genoemd hierboven onder b. wordt de tweede verbinding bij een temperatuur lager dan 150 °C in contact gebracht met een additief, zodanig dat een koppeling via de vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep tot stand wordt gebracht waardoor een derde verbinding wordt gevormd. De koppeling van het additief aan de tweede verbinding vindt plaats via een reactieve groep welke zich
- 25 bevindt aan het additief. Een voorbeeld van deze koppeling is in de reactievergelijking B) hieronder weergegeven, waarbij uitgegaan wordt van het reactieproduct van reactie A) en waarbij XFn het additief symboliseert, bevattend een reactieve groep X. Indien de tweede verbinding meerdere reactieve groepen per molecuul bevat kunnen meerdere moleculen van het additief per molecuul van de tweede verbinding
- 30 gekoppeld worden.



De koppeling kan plaatsvinden indien het additief een reactieve groep X bevat welke direct kan reageren met een groep van de tweede verbinding. Reactieve groepen aan het additief kunnen zijn amino-, hydroxyl of carboxygroepen. In sommige gevallen kan de koppeling niet rechtstreeks plaatsvinden, bijvoorbeeld omdat zowel de
5 tweede verbinding en het additief een groep bevatten welke niet direct met elkaar reageren, bijvoorbeeld indien beide een hydroxyl-, amino- of carboxygroep bevatten. In die gevallen kan de koppeling plaatsvinden door middel van een zogenaamde koppelingsunit. Deze koppelingsunit bevat één reactieve groep welke kan reageren met de reactieve groep van de tweede verbinding en één reactieve groep welke kan
10 reageren met de reactieve groep zoals aanwezig in het additief. Indien de koppelingsunit gebruikt wordt voor koppeling aan een hydroxylgroep bevat de koppelingsunit bij voorkeur een zuurgroep, een isocyanaat, een dihalogenide of een cyclisch anhydride. Voor koppeling aan een aminogroep bevat de koppelingsunit bij voorkeur een zuurgroep, een isocyanaat, een aldehyde of een cyclisch anhydride. Voor
15 koppeling aan een carboxygroep bevat de koppelingsunit bij voorkeur een amino- of een hydroxygroep. Geschikte koppelingsunits kunnen zijn cyclische anhydriden, diisocyanaten of aldehyden.

Voorbeelden van cyclische anhydriden zijn bijvoorbeeld barnsteenzuuranhydride, maleïnezuuranhydride of ftaalzuuranhydride. Een mogelijk
20 toepasbaar diisocyanaat is bijvoorbeeld isofoerondiisocyanaat (IPDI) of toluendiisocyanaat (TDI). Voorbeelden van aldehyden zijn bijvoorbeeld formaldehyde, aceetaldehyde, benzaldehyde of glyoxal. Indien een koppelingsunit wordt gebruikt verdient het de voorkeur om deze eerste met de tweede verbinding of het additief te laten reageren en vervolgens in een volgende reactiestap pas het gevormde product te
25 laten reageren met het additief respectievelijk de tweede verbinding.

De reactie wordt uitgevoerd bij een temperatuur lager dan 150 °C omdat anders ongewenste nevenreacties plaats kunnen vinden. Bij voorkeur wordt de reactie uitgevoerd bij een temperatuur lager dan 125 °C. De reactie wordt in het algemeen uitgevoerd bij een temperatuur hoger dan kamertemperatuur, bij voorkeur
30 hoger dan 50 °C. Op deze manier worden lange reactietijden voorkomen.

Bij de reactie zoals hierboven genoemd onder c. wordt de derde verbinding in contact gebracht met een polymeer met tenminste een vrije amino- of hydroxylgroep, zodanig dat de geblokte isocyanaatgroep van de derde verbinding reageert met de vrije amino- of hydroxygroep van het polymeer. Dit toevoegen kan al
35 tijdens de polymerisatie plaatsvinden, echter polymerisatieprocessen zijn vaak processen die op grote schaal uitgevoerd worden welke bij voorkeur niet onderbroken

worden voor bijvoorbeeld een aanpassing van een kleinere productiehoeveelheid polymeer. Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt de derde verbinding bij voorkeur in een extruder of spuitgietmachine toegevoegd aan het polymeer. Op deze manier wordt de derde verbinding snel gemengd met het polymeer en ontstaat er bij de

5 hoge temperaturen tijdens het extruderen of spuitgieten een snelle reactie. Onder deze omstandigheden zal de reactie doorgaans binnen enkele minuten voltooid zijn.

Eveneens kan de derde verbinding toegevoegd worden tijdens het vervaardigen van coating composities. De derde verbinding kan direct gedoseerd worden aan de extruder of kan voorgemengd met het polymeer of andere additieven aan de extruder

10 of spuitgietmachine worden toegevoegd. Indien de derde verbinding vloeibaar is kan deze eveneens met een vloeistofdosering aan de extruder of spuitgietmachine toegevoegd worden. Naast de geblokte isocyanaten, die met amino- of

hydroxygroepen van het polymeer reageren kunnen desgewenst ook additieven toegevoegd worden die met eventuele zuurgroepen reageren zoals

15 fenyleenbisoxyzoline, (di)epoxides en carbodiïmiden. Tijdens de reactie van de geblokte isocyanaatgroep van de derde verbinding met een vrije amino- of hydroxygroep van het polymeer wordt caprolaetam afgesplitst welke door middel van een ontgassing uit de extruder of spuitgietmachine respectievelijk het polymeer verwijderd kan worden.

20 Indien de derde verbinding één geblokte isocyanaat groep bevat kan de derde verbinding aan het eind van de polymeerketen gekoppeld worden. Indien de derde verbinding meerdere geblokte isocyanaat groepen bevat kan de derde verbinding eveneens in het polymeer ingebouwd worden. Indien de derde verbinding twee polymeerketens aan elkaar koppelt kan ketenverlenging optreden. Dit uit zich in

25 een verhoging molmassa van het polymeer. Een extra voordeel van de uitvinding is dat

eveneens additieven met slechts één functionele groep toegepast kunnen worden. In de reeds geciteerde publicatie van Wolfe is dit niet mogelijk aangezien het toevoegen van een monofunctionele verbinding tijdens de polymerisatie tot een ketenterminatie kan leiden waardoor het molgewicht van het polymeer beperkt wordt. Eveneens zal het

30 via de werkwijze van de uitvinding toevoegen van de door Wolfe geciteerde additieven niet leiden tot een gefunctioniseerd polymeer waarbij additieven niet uitzweten aangezien de door Wolfe geciteerde additieven over het algemeen langzaam reageren. Hierdoor vindt tijdens de relatief korte verblijftijd in een extruder vrijwel geen reactie plaats met het polymeer waardoor de additieven alsnog uitzweten uit het polymeer.

35 Het in contact brengen van de derde verbinding met het polymeer met tenminste een vrije amino- of hydroxygroep gebeurt bij een temperatuur boven het

smeltpunt van het polymeer en tenminste bij 150 °C. Bij lagere temperaturen zal de reactie langzamer verlopen waardoor tijdens de verblijftijd in de extruder de reactie niet voldoende heeft plaatsgevonden. De bovengrens in temperatuur is niet verder beperkt dan de temperatuur welke gebruikelijk is voor de smeltverwerking van de betreffende polymeren.

Polymeren welke een vrije amino- of hydroxygroep bevatten, zijn bijvoorbeeld polyamiden, polyesters, copolyesters, polyethers en amine- of hydroxy gefunctionaliseerde polymeren of copolymeren of blends hiervan.

Voorbeelden van polyamiden zijn polyamiden en copolyamiden welke afgeleid zijn van diaminen en dicarbonzuren en/of van aminocarbonzuren of de overeenkomstige lactamen, zoals polyamide 4, polyamide 6, polyamide 11, polyamide 12, polyamide 6/6, 4/6, partieel aromatische (co)polyamiden bijvoorbeeld polyamiden uitgaande van een aromatisch diamine en adipinezuur; polyamiden vervaardigd uit een alkyleendiamine en iso- en/of tereftaalzuur en copolyamiden daarvan.

Voorbeelden van polyesters zijn polyesters, afgeleid van dicarbonzuren en dialcoholen en/of van hydroxycarbonzuren of de overeenkomstige lactonen waaronder polyethyleentereftalaat, polypropyleentereftalaat, polybutyleentereftalaat, poly-1,4-dimethylolcyclohexaantereftalaat, polycaprolacton en copolyesters daarvan.

Voorbeelden van polyethers zijn polytetrahydrofuraan, polypropyleenglycol, polyethyleenglycol en polyoxymethyleen en copolyethers hiervan of copolymeren met de hierboven genoemde polyesters, in het bijzonder copolyesters waaronder Arnitel®.

Voorbeelden van amine gefunctionaliseerde polymeren zijn bijvoorbeeld amine gefunctionaliseerde polyethers waaronder Jeffamines en amino getermineerde acrylonitrilbutadien copolymeren (ATBN).

Een voorbeeld van een hydroxy gefunctionaliseerd polymeer is bijvoorbeeld hydroxyfunctioneel polybutadien.

De aan het polymeer toe te voegen hoeveelheid van de derde verbinding kan vrij gekozen worden. Bij voorkeur wordt de hoeveelheid van het additief gelijk of lager gekozen dan de hoeveelheid vrije amino- of hydroxygroepen. Deze groepen zijn te bepalen met voor de vakman bekende technieken. Een polymeer met een lagere molmassa bevat over het algemeen meer vrije amino- of hydroxygroepen zodat aan een polymer met een lagere molmassa een grotere hoeveelheid van het tweede molecuul gekoppeld kan worden. Bij voorkeur wordt de hoeveelheid van de derde verbinding zodanig gekozen dat hiermee een hoeveelheid additief in het

polymeer wordt geïntroduceerd welke gelijk is aan de gewenste formulering aan het additief in de polymeersamenstelling. De hoeveelheid additief in het polymeer is gelijk aan de hoeveelheid van de derde verbinding maal het aantal mol additief dat gekoppeld is per mol van de derde verbinding. Indien men een grotere hoeveelheid
5 additief via de derde verbinding toe wil voegen aan het polymeer dan dat er eindgroepen beschikbaar zijn in dit polymeer, kan men dit desgewenst doen door een derde verbinding te gebruiken waaraan per molecuul van de derde verbinding meer dan één molecuul additief gekoppeld is.

Het is ook mogelijk om een grotere hoeveelheid van het additief toe
10 te voegen aan een polymeer of een polymeersamenstelling dan welke volgens de gewenste formulering vereist is. Op deze manier wordt een overmaat aan additief toegevoegd waardoor een concentraat wordt verkregen. Dit concentraat kan vervolgens als een zogenaamde masterbatch aan een ander polymeer worden toegevoegd.

Eveneens is het op deze manier mogelijk de molmassa van het
15 additief te verhogen. Een additief met een hogere molmassa vertoont eveneens voordelen ten aanzien van uitzweten uit polymeer samenstellingen. Dit additief met een hogere molmassa kan vervolgens eveneens toegevoegd worden aan polymeren zonder vrije amino- of hydroxygroepen.

Tijdens het compounceren kunnen desgewenst nog andere
20 toeslagstoffen toegevoegd worden. In het algemeen kunnen glasvezels, glasbollen, glasplaatjes, minerale vulstoffen waaronder bijvoorbeeld kaolien, mica, talc, krijt of gips, rubbers, vlamdovers waaronder bijvoorbeeld gehalogeneerde polymeersystemen en synergisten als antimoontrioxiede, natriumantimonaat of zinkboraat toegevoegd
25 worden.

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een tussenproduct A. omvattend een verbinding, welke naast ten minste een geblokte isocyanaatgroep een vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep bevat.

De uitvinding heeft verder betrekking op een tussenproduct B
30 omvattend een additief dat gekoppeld is aan een verbinding welke ten minste een geblokte isocyanaatgroep bevat. In dit tussenproduct B kan het additief gekoppeld zijn aan tussenproduct A via de in tussenproduct A aanwezige vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep.

Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het
35 verkrijgen van genoemde tussenproducten. Het betreft een werkwijze voor het bereiden van tussenproduct A. waarbij de werkwijze een stap omvat zoals genoemd

onder a. hierboven. Bij deze werkwijze kan het additief gekozen worden uit de reeks stabilisatoren, vlamdovers, anti-bacteriële middelen, anti-schimmel middelen, oppervlakte actieve stoffen, kleurstoffen, antistatica en glijmiddelen.

5 De uitvinding betreft voorts een werkwijze voor het bereiden van tussenproduct B. waarin de werkwijze stappen omvat zoals hierboven genoemd onder a. en b.

De uitvinding voorziet tevens in gefunctionaliseerde polymeren verkrijgbaar volgens de werkwijze van de uitvinding.

10 Deze gefunctionaliseerde polymeren kunnen tevens toegevoegd worden aan andere polymeren, waarbij deze groep andere polymeren niet noodzakelijkerwijs beperkt is tot de groep polymeren welke een vrije amino- of hydroxygroep bevatten. De uitvinding voorziet derhalve tevens in polymeersamenstellingen tevens bevattend een gefunctionaliseerd polymeer met een additief dat niet uitzweet.

15 De uitvinding wordt verder toegelicht aan de hand van de volgende, niet limiterende, voorbeelden.

Voorbeeld I. Bereiding van een tussenproduct A. welke naast twee geblokte isocyaanaat groepen een aminogroep bevat

20 10,3 g (0.1 mol) bisethyleentriamine en 50,4 g (0.2 mol) carbonylbiscaprolactam (CBC) worden oplost in 100 ml tolueen. De oplossing wordt gedurende 1 uur verwarmd op 70 °C. Nadat het mengsel is afgekoeld tot kamer temperatuur wordt caprolactam, die is vrijgekomen tijdens de reactie, twee keer geëxtraheerd met 50 ml water. Het product, het caprolactam geblokt diisocyaanaat van
25 bisethyleentriamine, heeft zich vrijwel kwantitatief gevormd en kan geïsoleerd worden door tolueen af te destilleren.

Voorbeeld II. Bereiding van een tussenproduct A. welke naast twee geblokte isocyaanaat groepen een aminogroep bevat

30 21,5 g (0.1 mol) bishexamethyleentriamine en 50,4 g (0.2 mol) carbonylbiscaprolactam (CBC) worden oplost in 100 ml tolueen. De oplossing wordt gedurende 1 uur verwarmd op 70 °C. Nadat het mengsel is afgekoeld tot kamer temperatuur wordt caprolactam, die is vrijgekomen tijdens de reactie, twee keer geëxtraheerd met 50 ml water. Het product, het caprolactam geblokt diisocyaanaat van
35 bishexamethyleentriamine, heeft zich vrijwel kwantitatief gevormd en kan geïsoleerd worden door tolueen af te destilleren.

Voorbeeld III. Bereiding van een tussenproduct A. welke naast een geblokte isocyanaat groep een aminogroep bevat

15,0 g (0.1 mol) (2-aminoethyl) benzylamine en 25,2 g (0.1 mol) carbonylbiscaprolactam (CBC) worden oplost in 100 ml tolueen. De oplossing wordt gedurende 1 uur verwarmd op 70 °C. Nadat het mengsel is afgekoeld tot kamer temperatuur wordt caprolactam, die is vrijgekomen tijdens de reactie, twee keer geëxtraheerd met 50 ml water. Het product, het caprolactam geblokt mono-isocyanaat van (2-aminoethyl) benzylamine, heeft zich vrijwel kwantitatief gevormd en kan geïsoleerd worden door tolueen af te destilleren.

Voorbeeld IV. Bereiding van een tussenproduct A. welke naast een geblokte isocyanaat groep een aminogroep bevat

16,8 g (0,1 mol) 1,1-dimetyl, 3,3-dimetyl, 5-aminopiperidine en 25.2 g (0,1 mol) carbonylbiscaprolactam (CBC) worden oplost in 100 ml tolueen. De oplossing wordt gedurende 1 uur verwarmd op 70 °C. Nadat het mengsel is afgekoeld tot kamer temperatuur wordt caprolactam, die is vrijgekomen tijdens de reactie, twee keer geëxtraheerd met 50 ml water. Het product, het caprolactam geblokt mono-isocyanaat van 1,1-dimetyl, 3,3-dimetyl, 5-aminopiperidine, heeft zich vrijwel kwantitatief gevormd en kan geïsoleerd worden door tolueen af te destilleren.

Voorbeeld V. Bereiding van een tussenproduct B. welke het additief dimethylfosfiet bevat dat via een formaldehyde koppelingsunit is gekoppeld is aan het tussenproduct A. uit voorbeeld I

91,9 g (0,25 mol) caprolactam geblokt diisocyanaat van bisethyleetriamine (verkregen uit voorbeeld I), 7,5 g formaldehyde (0,25 mol) als koppelingsunit en 100 ml methanol worden verwarmd op 60 °C gedurende 1 uur. In een tweede stap wordt 27,5 g (0,25 mol) van het additief dimethylfosfiet in aanwezigheid van 0,5 g NaOH als katalysator toegevoegd. Na twee uren wordt de overmaat methanol afgedestilleerd en het product een maal gewassen met 50 ml water. Het product is een fosfor gemodificeerd caprolactam geblokt diisocyanaat van bisethyleetriamine.

Voorbeeld VI. Bereiding van een tussenproduct B. welke een additief, het zuurchloride van perfluordodecaanarbonzuur, bevat dat via een aminogroep gekoppeld is aan het tussenproduct A. uit voorbeeld I

91,9 g (0,25 mol) caprolactam geblokt diisocyanaat van

bisethyleentriamine (zie voorbeeld I) en 25 g (0,25 mol) triethylamine, als zuurvanger, worden opgelost in 400 ml toluen. Hieraan wordt bij kamertemperatuur een oplossing van 158 g (0,25 mol) van het additief, het zuurchloride van perfluordodecaan-1-carbonzuur, in 200 ml toluen toegevoegd. Nadat alles is gedoseerd wordt de oplossing gedurende 2 uren op 40 °C verwarmd. Hierna wordt het gevormde triethylamine.HCl zout afgefilterd en het filtraat ingedampt. Het product is het amide van perfluordodecaan-1-carbonzuur en het caprolactam geblokt diisocynaat van bisethyleentriamine.

10

Voorbeeld VII. Bereiding van een gefunctionaliseerd polymeer

Een mengsel van 5 wt% van het fosfor gemodificeerd caprolactam geblokt diisocynaat van bisethyleentriamine zoals verkregen uit voorbeeld V en 95 wt% nylon-6 wordt aan de hopper van een extruder gedoseerd. De extruder temperatuur is ingesteld op 260 °C en de verblijftijd is ca. 2 minuten. Van de aldus verkregen strengen van de polymeersamenstelling wordt door middel van een hakker granulaat gemaakt. Het granulaat wordt op een spuitgietmachine bij 260 °C en een matrijstemperatuur van 85 °C verwerkt tot proefstaven van 3*6*75 mm en getest op vlamdovendheid door middel van LOI, limiting oxygen index. De LOI werd gemeten aan de proefstaven volgens ASTM D2863 en deze bedroeg 26. Dit is aanmerkelijk hoger dan van proefstaven verkregen zonder de verbinding uit voorbeeld V, waarbij de LOI 21 bedroeg. Tijdens het spuitgieten van 500 proefstaven werd er geen aanslag in de matrijs waargenomen ten gevolge van uitzweten van de fosforverbinding uit het polymeer.

25

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een gefunctionaliseerd polymeer, met het kenmerk dat
 - a. een eerste verbinding die tenminste een primaire amino groep bevat en tenminste een groep gekozen uit een eerste reeks omvattend een secundaire aminogroep, een aminogroep aan een secundair koolstofatoom en een primaire hydroxylgroep of een groep gekozen uit een tweede reeks omvattend een hydroxylgroep aan een secundair koolstofatoom en een carboxygroep, of een eerste verbinding die tenminste een groep bevat welke gekozen is uit de eerste reeks en tevens tenminste een groep bevat welke gekozen is uit de tweede reeks, in contact wordt gebracht met een carbonylbislactam bij een temperatuur welke lager is dan 150 °C en waarbij de hoeveelheid carbonylbislactam tenminste equimolair is aan het aantal primaire aminogroepen respectievelijk tenminste equimolair is aan het aantal groepen gekozen uit de eerste reeks en waarbij de molaire hoeveelheid carbonylbislactam lager is dan de som van het molaire aantal primaire aminogroepen en groepen gekozen uit de eerste of tweede reeks respectievelijk lager is dan de som van het molaire aantal groepen gekozen uit de eerste reeks en gekozen uit de tweede reeks, waardoor een tweede verbinding wordt gevormd die naast ten minste een geblokte isocyanaatgroep een vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep bevat;
 - b. de tweede verbinding bij een temperatuur lager dan 150 °C in contact wordt gebracht met een additief, zodanig dat een koppeling via de vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep tot stand wordt gebracht waardoor een derde verbinding wordt gevormd;
 - c. de derde verbinding in contact wordt gebracht met een polymeer met tenminste een vrije amino-of hydroxylgroep bij een temperatuur boven de smelttemperatuur van het polymeer en tenminste boven 150 °C, zodanig dat de geblokte isocyanaatgroep reageert met de vrije amino- of hydroxygroep van het polymeer en het gefunctionaliseerde polymeer wordt gevormd.
2. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij het carbonylbislactam carbonylbiscaprolactam is.

3. Werkwijze volgens een der conclusies 1,2 waarbij polymeer gekozen wordt uit de reeks polyamiden, polyesters, copolyesters, polyethers en hydroxy of amino gefunctionaliseerde polymeren
4. Tussenproduct A. omvattend een verbinding, die naast ten minste een geblokte isocyanaatgroep een vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep bevat.
5. Werkwijze voor het bereiden van de verbinding van conclusie 4, met het kenmerk dat de werkwijze een stap omvat zoals genoemd onder a. in conclusie 1.
6. Tussenproduct B. omvattend een additief dat gekoppeld is aan het tussenproduct A. uit conclusie 4 via de in het tussenproduct A. aanwezige vrije amino-, hydroxy- of carboxygroep.
7. Verbinding volgens conclusie 6 waarbij het additief gekozen is uit de reeks stabilisatoren, vlamdovers, anti-bacteriële middelen, anti-schimmel middelen, oppervlakte actieve stoffen, kleurstoffen, antistatica en glijmiddelen.
8. Werkwijze voor het bereiden van de verbinding van conclusie 6 of 7, met het kenmerk dat de werkwijze stappen omvat zoals genoemd onder a. en b. in conclusie 1.
9. Gefunctionaliseerd polymeer verkrijgbaar volgens de werkwijze van een der conclusies 1-3.
10. Polymeersamenstelling tevens bevattend een gefunctionaliseerd polymeer volgens conclusie 9.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.